

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-168895

(43)Date of publication of application : 02.07.1993

(51)Int.Cl.

B01J 2/00
B29B 9/16

(21)Application number : 03-357158

(71)Applicant : NARA KIKAI SEISAKUSHO:KK

(22)Date of filing : 25.12.1991

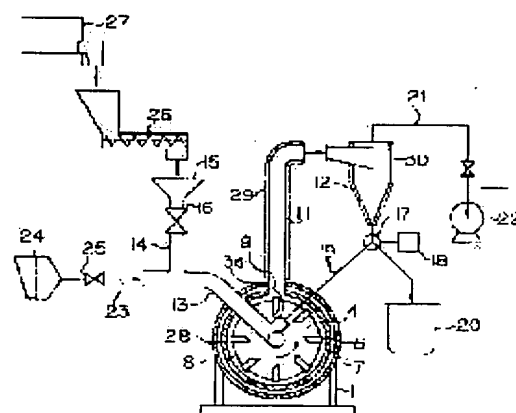
(72)Inventor : NAGAO MASAMITSU
TAKAHASHI MASAOKI

(54) METHOD FOR MODIFYING SURFACE OF SOLID GRAIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To stably perform treatment for modifying the surfaces of solid grains by repeatedly imparting impulsive percussional action, sticking small grains on the surfaces of mother grains while holding the atmospheric temperature in an impact chamber constant, burying or fixing the small grains after sticking thereof.

CONSTITUTION: A granular group consisting of mother grains and small grains or the granular group wherein the small grains are previously stuck on the surfaces of the mother grains is introduced into a hopper 15 for a raw material from a weighing feeder 26 and is introduced into an impact chamber 8 via a chute 14 from the hopper 15. Mechanical percussional action is instantaneously imparted by many impact pins 5 of a rotary plate 4 rotated at high speed in the impact chamber 8 and also the granular group is allowed to collide against the collision ring 7 of the circumference and, thereafter, accompanied with the flow of air current generated by actuation of a suction blower 22 and induced to a gas-solid separator 12. The granular group separated from the air in the gas-solid separator is again introduced into the impact chamber 8 via a circulation circuit 19 or the like. The same treatment is again imparted to tightly fix the small grains on the surfaces of the mother grains.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

11749
3/17/1

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-168895

(43)公開日 平成5年(1993)7月2日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 J 2/00

B 2102-4G

B 2 9 B 9/16

7722-4F

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-357158

(22)出願日 平成3年(1991)12月25日

(71)出願人 000152181

株式会社奈良機械製作所

東京都大田区城南島2丁目5番7号

(72)発明者 長尾 正光

東京都品川区東大井4-14-4 グリーン
ロッジ

(72)発明者 高橋 正明

神奈川県相模原市中央2-5-1 みどる
ハイム303

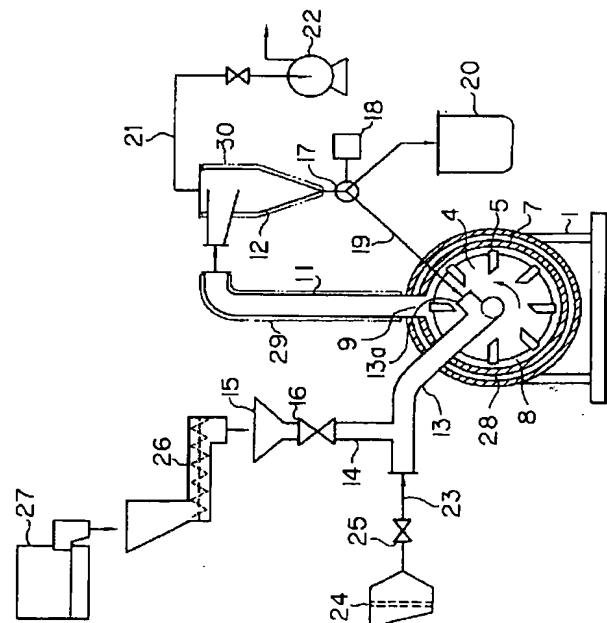
(74)代理人 弁理士 奥山 尚男 (外2名)

(54)【発明の名称】 固体粒子の表面改質方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 本発明は雰囲気温度を一定に保持しながら固体粒子の表面改質を行なう方法を提供する。

【構成】 衝撃室内に、衝撃ピン5を周設した回転盤4及び衝突リングを配置した粉体衝撃装置の前カバーの開ロ部から、固体粒子と小さな他の固体粒子とから構成される粉体粒子群を投入し、衝撃室を通過させることにより、衝撃式打撃作用を与える場合において、衝撃ピン5の回転によって発生した気流と共に、衝突リング7の一部に開口する排出口9より粉体粒子群の全量を排出して、粉体粒子群を過熱された気流から分離した後、再び該粉体粒子群のみを衝撃室8内に投入しするようにして該粉体粒子群に前記衝撃式打撃作用を繰り返し与えることにより、前記固体粒子の表面に前記固体粒子よりも小さな他の固体粒子を付着させながら、または付着させた後、該他の固体粒子を埋設または固着させる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 衝撃室内に、衝撃ピンを周設した回転盤を配置すると共に、該衝撃ピンの最外周軌道面に沿い、かつそれに対して一定の空間を置いて衝突リングを配置した粉体衝撃装置の前カバーの中心部付近の開口部から、固体粒子と該固体粒子よりも小さな他の固体粒子とから構成される粉体粒子群を投入し、前記衝撃室を通過させることにより、前記衝撃ピンによる機械的打撃作用と前記衝突リングへの衝突作用との衝撃式打撃作用を与える場合において、前記衝撃ピンの回転によって発生した気流と共に、前記衝突リングの一部に開口する排出口より前記粉体粒子群の全量を排出して、前記粉体粒子群を前記気流から分離した後、再び該粉体粒子群のみを前記衝撃室内に投入するようにして該粉体粒子群に前記衝撃式打撃作用を繰り返し与えることにより、前記固体粒子の表面に前記固体粒子よりも小さな他の固体粒子を付着させながら、または付着させた後、該他の固体粒子を埋設または固着させることを特徴とする固体粒子の表面改質方法。

【請求項 2】 固体粒子の表面に該固体粒子よりも小さな他の固体粒子を付着させながら、または付着させた後固着させ、さらに衝撃式打撃作用を継続することにより発生した熱エネルギーにより、該他の固体粒子を軟化・溶融させて、隣合う該他の固体粒子の全部あるいは一部を互いに融着して固体粒子の表面に膜状に固定化することを特徴とする請求項 1 記載の固体粒子の表面改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、核となる固体粒子（以下、「母粒子」という）の表面に、該固体粒子よりも小さな他の固体粒子（以下、「子粒子」という）をあらかじめ付着させておくか、または付着させずにおき、該子粒子を該母粒子の表面に埋設または固着させて、該母粒子の表面改質を行なう方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、一般に固体粒子の固結防止、変色変質防止、分散性の向上、流動性の改善、触媒効果の向上、消化・吸収の制御、磁性特性の向上、耐光性の向上等を目的として、各種の表面改質が行なわれて来た。広い意味で、固体粒子の表面改質方法は、（1）コーティング法による改質方法、（2）粒子の表面官能基を利用した化学的改質方法であるトポケミカルな改質方法、

（3）機械的作用によって粒子の表面に現われた活性点を利用するメカノケミカル反応による改質方法、（4）カプセル化による改質方法、（5）紫外線、放射線、プラズマなどを利用する高エネルギー利用の改質方法、

（6）沈澱反応による改質方法とに大別することができる。この中で、母粒子の表面に子粒子を固定化することによって固体粒子の表面を改質して、機能性複合粉体材

2

料を得る方法としては、上記（4）のカプセル化による改質方法の 1 技法であるところの、高速気流中衝撃法（例えば特開昭 62-83029）が有用な改質方法である。この方法は、衝撃室内に、ハンマー型またはブレード型の衝撃ピンを周設した回転盤を配置すると共に、該衝撃ピンの最外周軌道面に沿い、かつそれに対して一定の空間を置いて衝突リングを配置し、前記衝撃ピンの回転によって発生した気流を、前記衝突リングの一部から前記回転盤の中心部付近に開口する循環回路を介して前記衝撃室に誘導・循環させ、該気流と共に前記母粒子と前記子粒子とから構成された粉体粒子群の全量を、繰り返し前記衝撃室と前記循環回路とを通過させ、前記衝撃ピンによる機械的打撃、及び前記衝突リングへの衝突による衝撃式打撃作用により、前記母粒子の表面に前記子粒子を付着させながら、または付着させた後、該子粒子を母粒子に埋設または固着させることによって固体粒子の表面改質を行なう方法である。この方法により、子粒子は母粒子の全表面に均一にしかも強固に固定化され、安定した特性を有する機能性複合粉体材料を、極めて短時間（数十秒から数分間）で、効率よく生産することができる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記高速気流中衝撃法は、完全回分式処理方法であるため、すなわち上述したように衝撃ピンの回転によって発生した気流と前記粉体粒子群の全量が、上記装置内を短時間の内に繰り返し循環する機構になっているので、粉体粒子は摩擦や衝撃、圧縮等の作用で発熱し、該粉体粒子群や該気流（機内雰囲気気温度）はもとより、回転盤や衝突リング、循環回路等の装置そのものの温度も上昇するため、該粉体粒子群の物性によっては軟化・溶融による装置内壁への付着、母粒子同士の融着、または子粒子を介した母粒子同士の融着によるブロック化、あるいは母粒子及び／または子粒子の熱劣化等の問題を生じる場合があった。そこで従来は、衝突リング、循環回路をジャケット構造として、該ジャケットに冷媒を通して冷却したり、さらには回転盤の内部をジャケット構造とすると共に冷媒を通すための回路を設け、該冷媒を回転軸を利用して回転盤に供給することにより、該回転盤を冷却して機内雰囲気気温度及び装置そのものの温度を下げる試みが行なわれた。

【0004】例えば、上記高速気流中衝撃法により、平均粒子径 $7\mu\text{m}$ のナイロン 12 の球形粒子を核粒子（母粒子）として、該粒子の表面に平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の二酸化チタン（子粒子）を固定化処理する場合において、前記装置の回転盤（衝撃ピン）を最外周速度 10Jm/sec で、5 分間運転したとき、該装置を冷却しない場合では機内雰囲気気温度は 100°C を簡単に越え、上記方法で該装置を冷却した場合でも 60°C を越えてしまうようなことがしばしば起こった。なお、このときの運

転開始前の機内雰囲気温度は、共に約25℃であり、冷媒には18℃の冷却水を用い、5l/minで供給している。上記の如き粉体材料の組合せの固定化処理の場合は、この程度の冷却で充分であるかも知れないが、母粒子及び／または子粒子の軟化温度が低かったり、熱劣化が問題になる場合には、上記の如き徹底したジャケット冷却方法でも、固定化処理を安定して行なうことが難しい場合があった。また、上述したように、前記装置は回分運転されるため、すなわちほぼ密閉状態で運転されるため、液体窒素やドライアイス等をそのまま、または気化させた低温ガスを装置内に送入して、冷却しながら運転することは不可能であった。すなわち、上記完全回分式処理方法で機内雰囲気温度を低い水準に抑えるにはおのずと限界があり、ましてや回分運転中を通じて該雰囲気温度を一定に保持することは到底不可能なことであったので、上記方法を適用できる粉体材料の組合せには制限があった。本発明は、このような問題点に鑑み、雰囲気温度を一定に保持しながら、母粒子の表面に子粒子を、あらかじめ付着させておくか、または付着させずにおき、該子粒子を該母粒子の表面に埋設または固着させて、該母粒子の表面改質処理を安定して行なう方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的に添い、本発明は、粉体粒子そのものは衝撃室にリサイクルさせるものの、粉体粒子の雰囲気温度を支配する同伴ガス（気流）はワンパス方式とすることによって該粉体粒子の温度上昇を防止することにより、すなわち、本発明は、衝撃室内に、衝撃ピンを周設した回転盤を配置すると共に、該衝撃ピンの最外周軌道面に沿い、かつそれに対して一定の空間を置いて衝突リングを配置した粉体衝撃装置の前カバーの中心部付近の開口部から、母粒子と子粒子とから構成される粉体粒子群を投入し、前記衝撃室を通過させることにより、該粉体粒子群に前記衝撃ピンによる機械的打撃と前記衝突リングへの衝突とによる衝撃式打撃作用を与える場合において、前記衝撃ピンの回転によって発生した気流と共に、前記衝突リングの一部に開口する排出口より前記粉体粒子群の全量を排出し、粉体分離器（例えばサイクロン等）により前記粉体粒子群を前記気流から分離した後、該気流は系外に排出し、該粉体粒子群のみを前記衝撃室内に投入し、該粉体粒子群に前記衝撃式打撃作用を繰り返して与えることにより、前記母粒子の表面に前記子粒子を付着させながら、または付着させた後、該子粒子を埋設または固着させることによって、前記課題を解消するものである。また、本発明は必要に応じて前記前カバーの中心部付近の開口部から冷風、液体窒素・ドライアイス等の冷媒を気化させた低温ガスを一定流量で送入することによって、さらに熱に敏感な粉体材料に対する前記課題を解決することができる。

【0006】本発明の方法で表面改質処理できる代表的な母粒子としては、その平均粒子径が0.1~100μm程度であるところのアルミナ、ジルコニア、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等のセラミックス材料、二酸化チタン、酸化鉄等の顔料、エポキシ、ナイロン、ポリエチレン、ポリスチレン等の合成高分子材料、デンプン、セルロース、シルクパウダー等の天然材料等である。また、子粒子としては、その平均粒子径が0.01~10μm程度であるところのシリカコロイド粒子、アルミナコロイド粒子、二酸化チタン、亜鉛華、酸化鉄、雲母、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、油脂類、ワックス類等の天然、合成材料または各種合成顔料等である。しかし、これらの材料に限定されることなく、各種化学工業、電気、磁気材料工業、化粧品、塗料、食品、ゴム、プラスチック、窯業等の工業界で使用されている各種材料の各組合せ成分に適用することができるが、本発明の方法は、特に上記低融点の油脂類、ワックス類の処理に適している。

【0007】

【実施例】図1及び図2は、本発明を実施する粉体処理装置の一例を、その前後装置と共に系統的に示した概念的な説明図である。同図に基づいて本発明を詳細に説明する。同図において、1は粉体処理装置のケーシング、2はその前カバー、3はその後カバー、4は高速回転する回転盤、5は回転盤4の外周に所定の間隔を置いて放射状に周設された複数の衝撃ピンであり、該衝撃ピン5は一般にハンマー型またはブレード型のものである。6は回転盤4を回転可能に軸支持する回転軸、7は衝撃ピン5の最外周軌道面に沿い、かつそれに対して一定の空間を置いて周設された衝突リングであり、該衝突リング7は、各種形状の凹凸型または円周平面型のものを用いる。ここで上記一定の空間は、装置の大きさによっても異なるが、一般的に0.5~20mmであることが望ましい。8は前カバー2、後カバー3及び衝突リング7によって囲まれた衝撃室、9は衝突リング7の一部を切欠いて設けた粉体粒子群の排出口、10は前カバーの中心部付近に開口する粉体粒子群の投入口である。前記排出口9には排出管11を介して固気分離装置（粉体分離器）12が、また前記投入口10には投入管13、原料供給用のシュート14を介して原料ホッパー15が連設されており、16は該シュート14の途中に設けられた開閉弁である。前記固気分離装置12の一例としてはサイクロンがあるが、これに限定されることはなく、短時間で効率よく気流と粉体粒子群とを分離できる装置であればよい。17は固気分離装置12の下部に設けられた粉体流路の切替弁、18は該切替弁17の切替制御装置、19は該切替弁17と前記投入管13の一部に開口する開口部13aとに連設された粉体粒子群の循環回路、20は改質粉体の捕集器である。21は排風管、22は吸引ブロワー、23は送風管、24はエアフィルタ

一、25は該送風管23の途中に設けられた吸引風量の調節弁である。26は原料計量フィーダー、27はあらかじめ母粒子に子粒子を付着させる必要がある場合に使用する各種ミキサー・自動乳鉢等公知のプレプロセッサである。なお、本装置の運転は、時限制御装置（図示せず）によって自動回分操作を行なうように設定されている。また、上記衝突リング7はジャケット28構造になっているので、必要に応じてここに冷却水（または温水・加熱蒸気等）を流すことができる。また、排出管11並びに固気分離装置12は必要に応じてジャケット構造（各々29、30）として、冷媒等を流すこともできる。さらに、送入空気温度を冷却（または加熱）する必要がある場合は、液体窒素等の冷媒を気化させた低温ガスを送風管23から送入したり、該送入管23の途中に熱風発生装置（共に図示せず）を設けることもできる。また、固気分離装置12と吸引ブロワー22との間に、すなわち排風管21の途中に、バグフィルター等の末端集塵装置（図示せず）を設けることもできる。本発明の方法は、上記の如く構成されているので、粉体粒子群は昇温した気流と分離され、該粉体粒子群のみ繰り返し回分処理される。

【0008】上記装置は、次の要領で操作される。まず、原料供給用のシュート14の途中に設けられた開閉弁16を閉の状態にし、固気分離装置12の下部に設けられた粉体流路の切替弁17を、循環回路19と連通する状態にする。次に、駆動手段（図示せず）によって回転軸6を駆動し、例えば外周速度100m/secで回転盤4を回転させると共に、吸引ブロワー22を作動し、衝撃ピン5の回転によって発生する気流量に見合った風量を衝撃室8内から吸引する。これによって、エアフィルター24から吸引され、送風管23、投入管13、投入口10を通して衝撃室8に入り、該衝撃室8から排出口9、排出管11、固気分離装置12、排気管21を通して吸引ブロワー22から系外に排出される気流の流れが生じる。ここで回転盤4の外周速度としては、30~150m/secの範囲が好ましい。30m/sec以下の速度では粉体粒子群に十分な衝撃力を与えることができず、処理に時間がかかり効率が悪い。また150m/sec以上の速度を得ることは機械的に難しい。次に開閉弁16を開き、母粒子と子粒子とから構成される粉体粒子群（混合粉体）、またはあらかじめプレプロセッサ27により該母粒子の表面に、該子粒子を付着させた粉体粒子群（オーダーミックスチャー）を、原料計量フィーダー26より原料ホッパー15に短時間に投入すると、該粉体粒子群は、原料ホッパー15から原料供給用のシュート14、投入管13を通り、投入口10から衝撃室8に入る。このとき、必要に応じて調節弁25の開度を調節してエアフィルター24からの吸引風量を減少させると、原料ホッパー15からの吸引風量が増加して、上記原料ホッパー15に投入された粉体粒

子群は速やかに衝撃室8に入る。原料ホッパー15内に該粉体粒子群が残っていないことを確認した後、開閉弁16閉じる。なお、自動回分操作を行なう場合は、あらかじめ粉体粒子群の投入に必要な時間を測定して、時限制御装置（図示せず）に入力しておく。上記粉体粒子群は、衝撃室8内で高速回転する回転盤4の多数の衝撃ピン5によって瞬間的に機械的打撃作用を受け、さらに周辺の衝突リング7に衝突する。そして前記気流の流れに同伴して、排出口9、排出管11を通して固気分離装置12に誘導され、そこで気流は排風管21を通して吸引ブロワー22から系外に排出される。そして粉体粒子群のみが切替弁17、循環回路19を通して投入管13に誘導され、投入口10から再び衝撃室8に戻り、再度同様の作用を受ける。このように、前記作用を繰り返し受けることにより、短時間（数十秒〜数分間）で均一な固定化処理が行なわれ、母粒子の表面に子粒子を強固に固定化することができる。また、子粒子が低融点物質の場合は、衝撃室8内で上記衝撃式打撃作用を受けた該子粒子は、母粒子の表面に強固に固着され、さらに継続して衝撃式打撃作用による（熱）エネルギーを受けることにより、該子粒子は該衝撃式打撃作用を受ける瞬時のみ液化・熔融し、一個の母粒子表面に固着された隣合う該子粒子の全部あるいは一部が互いに融着して、母粒子の表面に膜状に固定化される。上記固定化処理が終了した後は、切替制御装置18を作動させて切替弁17の粉体流路を切り換えると、複合粒子は捕集器20に誘導・捕集される。

【0009】上述したように、本発明の固体粒子の表面改質方法は、粉体粒子群のみを衝撃室に循環させて衝撃作用を与え、気流は循環させずに常に系外からの新鮮な空気が衝撃室に導入されたのち再び系外に排出されるので、衝撃室内の雰囲気は常に低水準の一定温度に保つことができ、上記母粒子及び／または子粒子が低融点物質（常温で固体）の場合であっても、該粒子の軟化・熔融による装置内壁への付着、母粒子同士の融着、または子粒子を介した母粒子同士の融着によるブロック化を防止しながら、前記固体粒子の表面改質処理を安定して行なうことができた。また、上記母粒子及び／または子粒子がさらに低融点物質（例えば、油脂や、ある種のワックス類のように、常温で半熔融状態、または融点が0℃以下の物質）の場合は、液体窒素等の冷媒を気化させた一定温度の低温ガスを送風管から送入して、気流（衝撃室内の雰囲気）温度を常温以下に下げながら上記固体粒子の表面改質処理を安定して行なうことができるのは、前述した通りである。逆に、雰囲気温度を上げることによって母粒子と子粒子との硬度差が大きくなり、固定化処理が効果的に行なわれる場合、すなわち処理時間が短縮できる場合等は、前記送風管の途中に熱風発生装置を設けて一定温度に加熱した熱風を挿入して、気流温度を上げながら上記固体粒子の表面改質処理を安定して行なう

ことができるのも、前述した通りである。

【0010】

【具体例】本発明の固体粒子の表面改質方法を具体的に説明する。回転盤に周設された8枚のブレード型衝撃ピンの最外周軌道面の外径が230mm、該衝撃ピンと衝突リングとの空間（Gap）が5mmである図1及び図2に示した粉体衝撃装置を使用した。母粒子として平均粒子径20 μ mの不定形窒化アルミニウムの表面に、平均粒子径1.5 μ mのキャンデリラワックス微粒子（子粒子）をあらかじめミキサーで付着させたオーダードミクスチャー150g（窒化アルミニウム130g、キャンデリラワックス20g）を、前記粉体処理装置に投入し、衝撃ピンの外周速度80m/sec、処理時間5分間の条件で固定化処理を行なった結果、前記窒化アルミニウム粒子の表面に前記キャンデリラワックスが膜状に固定化された複合粒子を得た。このときの吸気温度は25℃、固定化処置中を通して機内雰囲気温度はほぼ一定で、約30℃であった。固定化処理終了後、前記粉体処理装置の前カバーを開けて該装置内部を確認したところ、前記ワックスの該装置内壁等への付着は見られなかった。

【0011】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、衝撃室内に、衝撃ピンを周設した回転盤を配置すると共に、該衝撃ピンの最外周軌道面に沿い、かつそれに対して一定の空間を置いて衝突リングを配置した粉体衝撃装置の前カバーの中心部付近の開口部から、母粒子と子粒子とから構成される粉体粒子群を投入し、前記衝撃室を通過させることにより、前記衝撃ピンによる機械的打撃作用と前記衝突リングへの衝突作用とからなる衝撃式打撃作用を受けた後、前記衝撃ピンの回転によって発生した気流と共に、前記衝突リングの一部に開口する排出口より前記粉体粒子群の全量を排出し、固気分離装置により前記粉体粒子群と前記気流とを分離し、該粉体粒子群のみを繰返し前記衝撃室内に投入し、前記衝撃式打撃作用を繰返し与えることにより、衝撃室内の雰囲気温度を一定に保持しながら、母粒子の表面に子粒子を付着させながら、または付着させた後、該子粒子を埋設または固着させる固体粒子の表面改質処理を、上記母粒子及び／または子粒子が低融点物質の場合でも安定して行なうことができた。上記母粒子及び／または子粒子がさらに低融点物質の場合でも、液体窒素等の冷媒を気化させた一定温度のガスを送入して、衝撃室内の雰囲気温度を下げるこ

とにより、固体粒子の表面改質処理を安定して行なうことができた。雰囲気温度を上げることによって母粒子と子粒子との硬度差が大きくなり、固定化処理が効果的に行なわれる場合は、一定温度に加熱した熱風を送入して、衝撃室内の雰囲気温度を上げることによって、固体粒子の表面改質の処理時間を短縮することができた。

【図面の簡単な説明】

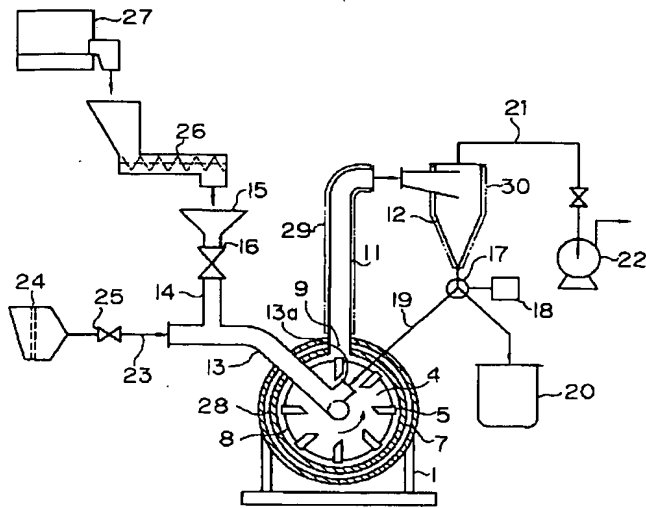
【図1】本発明の方法を実施するために用いる粉体処理装置の一例を、その前後装置と共に系統的に示した概念的な説明図。

【図2】図1の粉体処理装置の側断面図を、その主要な前後装置と共に系統的に示した概念的な説明図。

【符号の説明】

- 1 ケーシング
- 2 前カバー
- 3 後カバー
- 4 回転盤
- 5 衝撃ピン
- 6 回転軸
- 7 衝突リング
- 8 衝撃室
- 9 排出口
- 10 投入口
- 11 排出管
- 12 固気分離装置
- 13 投入管
- 14 原料供給用のシュート
- 15 原料ホッパー
- 16 開閉弁
- 17 切替弁
- 18 切替制御装置
- 19 循環回路
- 20 捕集器
- 21 排風管
- 22 吸引ブロワー
- 23 送風管
- 24 エアフィルター
- 25 調節弁
- 26 原料計量フィーダー
- 27 プレプロセッサ
- 28 ジャケット
- 29 ジャケット
- 30 ジャケット

【図1】



【図2】

